

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-221442

(43)Date of publication of application : 05.08.2003

(51)Int. Cl. C08G 73/02

C09K 11/06

// C07F 7/22

(21)Application number : 2002-020785 (71)Applicant : KANAGAWA ACAD OF SCI & TECHNOL

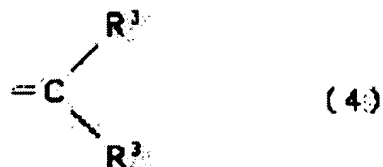
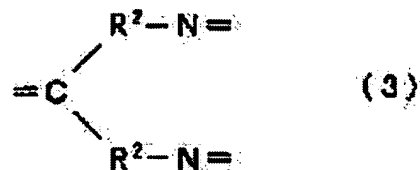
(22)Date of filing : 29.01.2002 (72)Inventor : YAMAMOTO KIMIHISA
HIGUCHI MASAYOSHI

(54) METAL CLUSTER-CONTAINING PHENYLAZOMETHINE DENDRIMER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new metal cluster-containing phenylazomethine dendrimer used for a light-emitting material.

SOLUTION: The metal cluster-containing phenylazomethine dendrimer is represented by general formula (1): $[ABnRm][Dk]$, wherein A is a core molecule group of the phenylazomethine dendrimer and is represented by the structure of formula (2): $R1(-N=)1$, wherein R1 denotes an aromatic group that may have a substituent and 1 denotes the number of linkages to R1; wherein B is represented by the structure of formula (3) that forms one azomethine linkage to the A, wherein R2, identical or different, denotes an aromatic group that may have a substituent; wherein R is represented by the structure of formula (4) as a terminal group that forms an azomethine linkage to the B, wherein R3,



identical or different, denotes an aromatic group that may have a substituent; wherein n denotes the number of generations through the structure of the B of the phenylazomethine dendrimer; wherein m denotes the number of the terminal group R of the phenylazomethine dendrimer, wherein $m=1$ when $n=0$ and $m=2n+1$ when $n \geq 1$; and wherein D denotes the metal cluster and k denotes the number of the metal cluster

D, respectively.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.2004

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-221442

(P2003-221442A)

(43) 公開日 平成15年8月5日(2003.8.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト [*] (参考)
C 0 8 G 73/02		C 0 8 G 73/02	4 H 0 4 9
C 0 9 K 11/06	6 6 0	C 0 9 K 11/06	6 6 0 4 J 0 4 3
// C 0 7 F 7/22		C 0 7 F 7/22	U

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2002-20785(P2002-20785)

(22) 出願日 平成14年1月29日(2002.1.29)

(71) 出願人 591243103

財団法人神奈川科学技術アカデミー

神奈川県川崎市高津区坂戸3丁目2番1号

(72) 発明者 山元 公寿

東京都大田区田園調布南9-2-304

(72) 発明者 樋口 昌芳

神奈川県横浜市港北区下田町1-24-8-104

(74) 代理人 100093230

弁理士 西澤 利夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendrimer

(57) 【要約】

【課題】 発光材料等として有用な、新規な、金属クラスター内包のフェニルアゾメチン dendrimer を提供する。

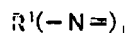
【解決手段】 次の一般式

【化1】



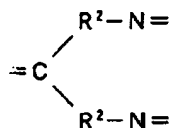
(式中のAは、フェニルアゾメチン dendrimer の中核分子基であり、次式

【化2】



の構造で表され、 R^1 は、置換基を有していてもよい芳香族基を示し、1は R^1 への結合数を示し；Bは、前記Aに対して1個のアゾメチン結合を形成する次式

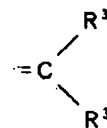
【化3】



の構造で表され、 R^2 は、同一または別異に置換基を有

していてもよい芳香族基を示し；Rは、末端基として、前記Bにアゾメチン結合する次式

【化4】

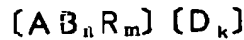


の構造で表され、 R^3 は、同一または別異に置換基を有していてもよい芳香族基を示し；nは、フェニルアゾメチン dendrimer の前記Bの構造を介しての世代数を示し；mは、フェニルアゾメチン dendrimer の末端基Rの数を表し、n=0の時はm=1であり、 $n \geq 1$ の時は $m = 2n + 1$ であり；Dは金属クラスターを、kは金属クラスターDの数を各々表している)で示される金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendrimer とする。

【特許請求の範囲】

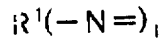
【請求項1】 分子樹状構造を有するフェニルアゾメチン dendリマーに金属クラスターが内包されている錯体物質であって、次の一般式

【化1】



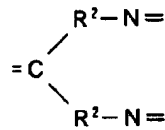
(式中のAは、フェニルアゾメチン dendリマーの中核分子基であり、次式

【化2】



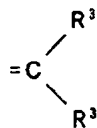
の構造で表され、 R^1 は、置換基を有していてもよい芳香族基を示し、1は R^1 への結合数を示し；Bは、前記Aに対して1個のアゾメチン結合を形成する次式

【化3】



の構造で表わされ、 R^2 は、同一または別異に置換基を有していてもよい芳香族基を示し；Rは、末端基として前記Bにアゾメチン結合する次式

【化4】



の構造で表わされ、 R^3 は、同一または別異に置換基を有していてもよい芳香族基を示し；nは、フェニルアゾメチン dendリマーの前記Bの構造を介しての世代数を示し；mは、フェニルアゾメチン dendリマーの末端基Rの数を表し、 $n=0$ の時は $m=1$ であり、 $n \geq 1$ の時は $m=2n+1$ であり；Dは金属クラスターを、kは金属クラスターDの数を各々表わしている)で示されることを特徴とする金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendリマー。

【請求項2】 金属クラスター(D)は、半導体金属原子またはそのイオンのクラスターであることを特徴とする請求項1の金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendリマー。

【請求項3】 請求項2の金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendリマーを含有することを特徴とする発光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendリマーに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、発光材料をはじめ、電子材料、触媒等として有用な、フェニルアゾメチン dendリマー内における金属クラスター形成による新しい錯体物質と、その発光機能を利用した発光

材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術とその課題】近年、ディスプレイやノート型パソコンの高性能化に伴い、従来にない高分子錯体材料を用いた高精度発光材料の開発と実用化が望まれている。

【0003】従来の発光材料は、主にバルクな金属・無機物質から構成されているが、最近では、より高い発光輝度や発光波長の精密なコントロールが可能な金属クラスターの発光特性が注目を集めている。

【0004】このような金属クラスターを用いた発光においては、構成金属原子数とクラスター構造の制御が不可欠であるが、金属イオンのバルク還元等による手法では生成した金属クラスター同士の凝集のため均一な金属クラスターの合成はこれまで困難であった。

【0005】一方、フェニルアゾメチン dendリマーは金属塩に対し高い配位性をもつアゾメチン部位を多数有しており、また、電子勾配により dendリマー内の金属塩の数と位置を精密にコントロールできることが期待される。

【0006】 dendリマーのようにある程度閉鎖された空間内に発光機能を有する金属クラスターを包接できれば、クラスター同士の凝集および衝突による消光が抑えられ高輝度発光が実現されと考えられるからである。

【0007】しかしながら、フェニルアゾメチン dendリマーを用いた金属クラスター包接物質はこれまで提供されていないのが実情である。

【0008】そこで、この出願の発明は、以上の通りの事情に鑑みてなされたものであり、従来のバルク金属発光材料に代わるもの、あるいは新しい電子材料や触媒等としてその有用性が期待される、新規な金属クラスター内包のフェニルアゾメチン dendリマーとこれを用いた発光材料を提供することを課題としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、分子樹状構造を有するフェニルアゾメチン dendリマーに金属クラスターが内包されている錯体物質であって、次の一般式

【0010】

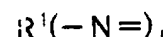
【化5】



【0011】(式中のAは、フェニルアゾメチン dendリマーの中核分子基であり、次式

【0012】

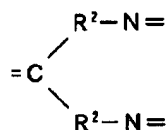
【化6】



【0013】の構造で表され、 R^1 は、置換基を有していてもよい芳香族基を示し、1は R^1 への結合数を示し；Bは、前記Aに対して1個のアゾメチン結合を形成する次式

【0014】

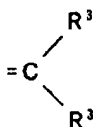
【化7】



【0015】の構造で表わされ、 R^2 は、同一または別異に置換基を有していてもよい芳香族基を示し； R は、末端基として前記Bにアゾメチン結合する次式

【0016】

【化8】



【0017】の構造で表わされ、 R^3 は、同一または別異に置換基を有していてもよい芳香族基を示し； n は、フェニルアゾメチンデンドリマーの前記Bの構造を介しての世代数を示し； m は、フェニルアゾメチンデンドリマーの末端基 R の数を表し、 $n=0$ の時は $m=1$ であり、 $n \geq 1$ の時は、 $m=2n+1$ であり； D は金属クラスターを、 k は金属クラスター D の数を各々表わしている）で示されることを特徴とする金属クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリマーを提供する。

【0018】また、第2には、金属クラスター（ D ）は、半導体金属原子またはそのイオンのクラスターであることを特徴とする前記の金属クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリマーを提供する。

【0019】そして、この出願の発明は、第3には、前記第2の発明の金属クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリマーを含有することを特徴とする発光材料を提供する。

【0020】以上のとおりのこの出願の発明は、前記の課題を解決すべく、発明者が鋭意研究を重ねた結果、フェニルアゾメチンデンドリマーと錯形成した金属イオンを化学的あるいは電気化学的に酸化還元することによってデンドリマー内に均一な金属クラスターを生成させることができるとの知見に基づいている。そして、さらに、この金属クラスター内包デンドリマーの発光特性を発光材料へと応用することで、この出願の発明が完成されている。

【0021】この出願の発明の金属クラスター内包フェニルアゾメチンデンドリマーでは、最初に錯形成させる金属イオンの種類と数を変えることでクラスターのサイズと個数を自在にコントロールすることが可能であるため、従来の発光材料と異なり、多様かつ波長幅の極めて小さい高輝度発光特性の発現が可能となる。

【0022】

【発明の実施の形態】この出願の発明は以上のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

【0023】前記のとおり的一般式で表わされるこの出願の発明の錯体物質においては、これを構成するフェニルアゾメチンデンドリマーの符号 R^1 、 R^2 および R^3 で示される置換基を有していてもよい芳香族基は、その骨格構造として、フェニル基またはその類縁の構造であってよく、たとえば、フェニル基、ビフェニル基、ビフェニルアルキレン基、ビフェニルオキシ基、ビフェニルカルボニル基、フェニルアルキル基等の各種のものが例示され、これらは、置換基として、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基等のアルキル基、クロルメチル基、トリフルオロメチル基等のハロゲンアルキル基、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、メトキシエチル基等のアルコキシアルキル基、アルキルチオ基、カルボニル基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基等の各種の置換基を1ないし2以上、また適宜に複数種のものとして有していてもよい。

【0024】なかでも、メトキシ基、アミノ基のような電子供与位の高い官能基あるいはシアノ基やカルボニル基のような電子受容性の高い官能基が望ましい。

【0025】前記式 R^1 （ $-\text{N}=\text{}$ ）1の中核部分において、数1は、特に限定されることはないが、1以上の数であって、たとえば1～4の場合のものが例示される。

【0026】デンドリマーの世代数（ n ）については、0または1以上であるが、たとえば3～5世代のものが発光材料への応用等の観点からは好ましいものとして例示される。

【0027】金属クラスター（ D ）は、各種の金属原子またはそのイオンによって構成されてよく、なかでも発光材料や電子材料への応用の観点からは、 Sn 、 Ga 、 Ti 、 In 、 Ge 、 Ta 、 Zr 、 Hf 、 Sb 、 Si 、 B 、 Mn 、 Fe 、 V 、 Mo 、 W 、 Pb 、 Zn 、 Cd 、 Cu 、 Ni 、 Y 、 Sc 、 Eu 、 Er 、 La 等が好ましいものとして例示され、さらには半導体金属原子またはそのイオンが挙げられる。

【0028】これらの金属は、イオンとして酸素イオン等の対イオンを有するものとしてクラスターを構成してもよい。

【0029】一般式として前記のとおりを表わされるデンドリマーについては公知の方法をはじめとして各種の方法で合成することができる。たとえば、四塩化チタンや、パラトルエンスルホン酸などの酸存在下で、ジアミノベンゾフェノンの脱水反応によってデンドリマーの世代数（ n ）を増やしていくことができる。

【0030】また、この出願の発明の金属クラスター内包のデンドリマー錯体の合成については、前記各種の方法により合成されたフェニルアゾメチンデンドリマーに、金属化合物を混合することで、配位錯体を生成させることで可能とされる。

【0031】この場合、配位数については、デンドリマ

一のアゾメチン結合の総数の範囲内において、所定モル数の金属化合物の混合によって調整が可能とされる。この配位に際して特徴的なことは、金属原子またはイオンが、 dendritic 分子構造において中心から外側へと段階的に、添加する金属化合物のモル数に対応して規則正しく錯位集積されるという特異的な挙動が見られることである。このような挙動は分子の中の電子勾配に基づくものと考えられ、この電子勾配は、中心や外側の部分構造（置換基）を変えることで簡単に変化させることができる。

【0032】 dendritic 分子への配位については、溶媒を用いることができる。なかでも、ハロゲン化炭化水素、ニトリル類、アミド類などの極性溶媒が好ましく、たとえば塩化メチレン、アセトニトリル、DMF、DMSO 等が例示される。配位のための混合は、温度としては、 -10°C ～ 30°C 程度でよく、雰囲気は大気中、あるいは Ar、 N_2 等の不活性雰囲気とすることができる。

【0033】得られた配位錯体については、錯形成した金属イオンを化学的あるいは電気化学的に酸化還元することによって、 dendritic 分子内に均一な金属クラスターを生成させることができる。これによって、錯体物

質としての金属クラスター内包のフェニルアゾメチン dendritic 分子が得られる。

【0034】化学的な酸化還元は、各種の酸化剤や還元剤を用いることで可能とされる。たとえば酸化剤としてはベンゾキノンなどが代表的なものとして挙げられる。上記の金属イオン配位錯体の生成に続いてこれらの酸化還元を行うことができる。

【0035】このような酸化還元においては、内包した金属イオンの酸化還元電位を考慮して、酸化剤や還元剤、そして電界電位を選択すればよい。

【0036】そこで以下に実施例を示し、さらに詳しく説明する。

【0037】もちろん、以下の例によって発明が限定されることはない。

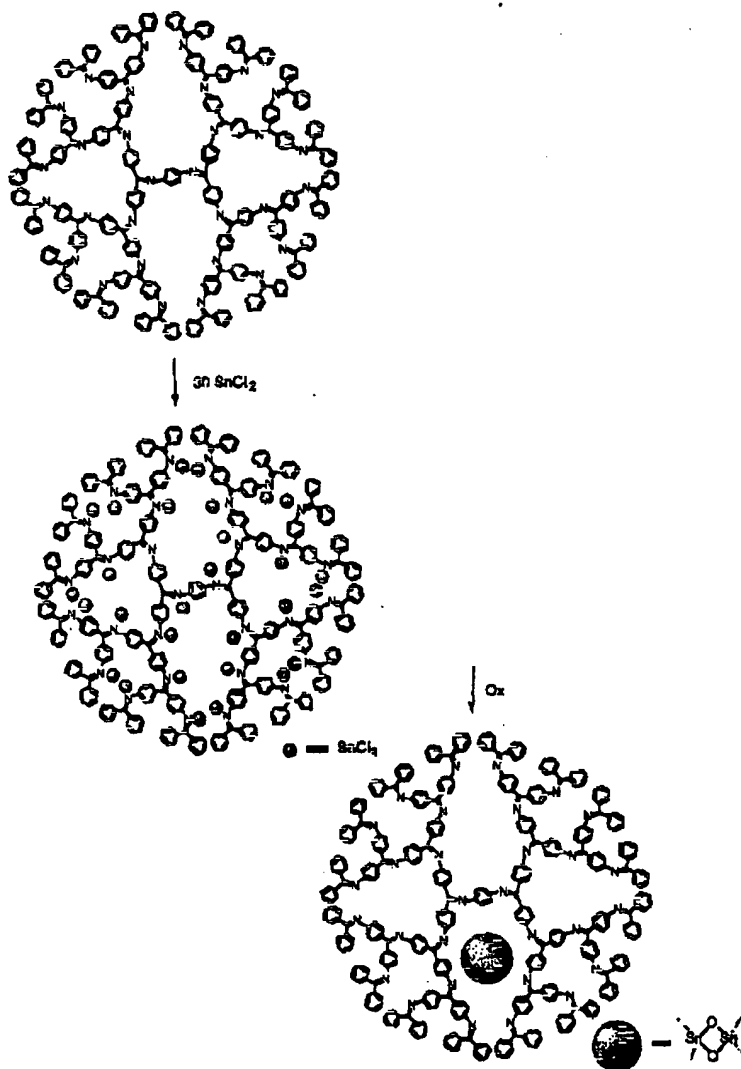
【0038】

【実施例】＜実施例1＞金属クラスター内包フェニルアゾメチン dendritic 分子の合成

次の反応式に従って、金属としての Sn のクラスター内包フェニルアゾメチン dendritic 分子を合成した。

【0039】

【化9】



【0040】すなわち、まず、ベンゾフェノンとジアミノベンゾフェノンを、クロルベンゼン溶媒中において、 TiCl_4 、DABCOの存在下に100℃の温度で反応させ、さらに順次にジアミノベンゾフェノンと反応させて次代数を増加させた後にジアミノベンゼンと反応させるか、あるいはこの反応の追種を逆にたどることによって、式に示した前記フェニルアゾメチンデンドリマーを合成し、次いで、このフェニルアゾメチンデンドリマーの塩化メチレン/アセトニトリル溶液に、塩化スズのアセトニトリル溶液を添加することによって、塩化スズ

がデンドリマーあたり30個配位した錯体を得られた。得られたデンドリマー錯体をベンゾキノンによって酸化すると、酸化スズのクラスターの生成に基づく630 nmの発光が観測された。

【0041】得られた錯体は、表1のとおり、原子吸光スペクトル、赤外吸収スペクトル、およびマスマスペクトルにより同定した。

【0042】

【表1】

原子吸光スペクトル: Sn含有率 測定値31.0% (理論値31.96%)

赤外吸収スペクトル: C=N伸縮 錯形成前1617 cm^{-1} 錯形成後1624 cm^{-1}

MALDI-TOF-MSスペクトル: 11141[M+1]⁺

【0043】＜実施例2＞クラスターサイズに基づく発光波長のコントロール

デンドリマーに対し、14等量の塩化スズと錯形成させ、実施例1と同様にベンゾキノンにより酸化させたところ、510 nmの発光が観測された。デンドリマー内のクラスターサイズを変えることで、発光は単波長へと

シフトした。

【0044】得られた錯体は、表2のとおり、原子吸光スペクトル、赤外吸収スペクトル、およびマスマスペクトルにより同定した。

【0045】

【表2】

原子吸光スペクトル: Sn含有率 測定値20.1% (理論値20.50%)

赤外吸収スペクトル: C=N伸縮 錯形成前1617 cm^{-1} 錯形成後1624, 1617 cm^{-1}

MALDI-TOF-MSスペクトル: 8107[M+1]⁺

【0046】

【発明の効果】以上詳しく説明した通り、この発明によって、発光材料や触媒材料等として有用な、金属クラス

ター内包フェニルアゾメチンデンドリマーが提供される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H049 VN03 VP02 VQ20 VR42 VS09
VT44 VU25
4J043 PA02 QB46 RA03 SB01 TA01
TB01 UA131 UA132 UB151
UB152 ZB25 ZB60